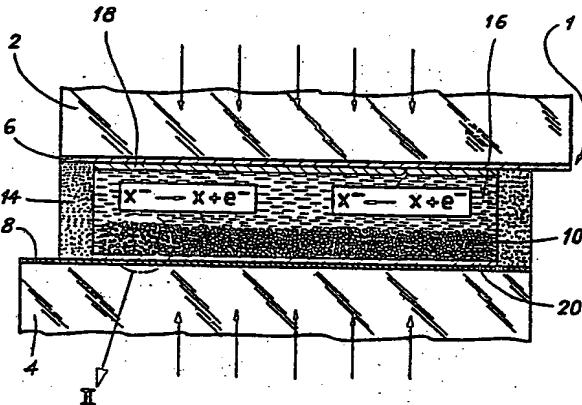




DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIEE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS (PCT)

| | | | |
|--|--|---|---|
| (51) Classification internationale des brevets 5 : H01G 9/20, H01M 14/00 | | A1 | (11) Numéro de publication internationale: WO 93/19479 (43) Date de publication internationale: 30 septembre 1993 (30.09.93) |
| <p>(21) Numéro de la demande internationale: PCT/CH93/00068</p> <p>(22) Date de dépôt international: 12 mars 1993 (12.03.93)</p> <p>(30) Données relatives à la priorité: 962/92-2 26 mars 1992 (26.03.92) CH</p> <p>(71) Déposant (<i>pour tous les Etats désignés sauf US</i>): ASULAB S.A. [CH/CH]; 6, faubourg du Lac, CH-2501 Bienne (CH).</p> <p>(72) Inventeurs; et</p> <p>(75) Inventeurs/Déposants (<i>US seulement</i>): SAURER, Eric [CH/CH]; 17, chemin de Cuard, CH-2022 Bevaix (CH). GRAETZEL, Michael [DE/CH]; 7A, chemin du Marquisat, CH-1025 St-Sulpice (CH).</p> <p>(74) Mandataire: ICB INGENIEURS CONSEILS EN BREVETS S.A.; 6, passage Max.-Meuron, CH-2001 Neuchâtel (CH).</p> | | <p>(81) Etats désignés: AU, JP, KR, US, brevet européen (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p>Publiée <i>Avec rapport de recherche internationale.</i></p> | |
| <p>(54) Title: TRANSPARENT REGENERATIVE PHOTOELECTROCHEMICAL CELL</p> <p>(54) Titre: CELLULE PHOTOELECTROCHIMIQUE REGENERATRICE TRANSPARENTE</p> <p>(57) Abstract</p> <p>A regenerative photoelectrochemical cell (1) including a first transparent substrate (2) comprising a first transparent electrode (6), and a second transparent substrate (4) comprising a second transparent electrode (8) on which a first photoelectrochemically active semiconductor oxide layer (10) is deposited as a porous nanostructure of sintered colloidal particles (12). Said substrates (2, 4) are arranged so as to define a space filled with an electrolyte (16) impregnating said porous structure in such a way that it contacts both the electrode (6) on the first substrate (2) and the electrode (8) on the second substrate (4). The second substrate further comprises a second, continuous and dense semiconductor oxide layer (20) extending between the second electrode (8) and the first semiconductor oxide layer (10).</p> <p>(57) Abrégé</p> <p>L'invention concerne une cellule photoélectrochimique régénératrice (1) comprenant un premier substrat (2) transparent comportant une première électrode (6) transparente, un second substrat (4) transparent comportant une seconde électrode (8) transparente sur laquelle est déposée une première couche (10) d'un oxyde semi-conducteur photoélectrochimiquement actif réalisée sous forme d'une nanostructure poreuse formée de particules (12) colloïdales frittées, les substrats (2, 4) étant安排s entre eux pour définir un espace rempli d'un électrolyte (16), ledit électrolyte (16) imprégnant ladite structure poreuse de sorte qu'il est en contact d'une part avec l'électrode (6) portée par le premier substrat (2) et d'autre part avec l'électrode (8) portée par le second substrat (4), caractérisée en ce que le second substrat comporte en outre une seconde couche (20) continue et dense d'un oxyde semi-conducteur s'étendant entre la seconde électrode (8) et la première couche (10) d'oxyde semi-conducteur.</p> | | | |



UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

| | | | | | |
|----|---------------------------|----|---|----|-----------------------|
| AT | Autriche | FR | France | MR | Mauritanie |
| AU | Australie | GA | Gabon | MW | Malawi |
| BB | Barbade | GB | Royaume-Uni | NL | Pays-Bas |
| BE | Belgique | GN | Guinée | NO | Norvège |
| BF | Burkina Faso | GR | Grèce | NZ | Nouvelle-Zélande |
| BG | Bulgarie | HU | Hongrie | PL | Pologne |
| BJ | Bénin | IE | Irlande | PT | Portugal |
| BR | Brésil | IT | Italie | RO | Roumanie |
| CA | Canada | JP | Japon | RU | Fédération de Russie |
| CF | République Centrafricaine | KP | République populaire démocratique de Corée | SD | Soudan |
| CC | Congo | KR | République de Corée | SE | Suède |
| CH | Suisse | KZ | Kazakhstan | SK | République slovaque |
| CI | Côte d'Ivoire | LI | Liechtenstein | SN | Sénégal |
| CM | Cameroun | LK | Sri Lanka | SU | Union soviétique |
| CS | Tchécoslovaquie | LU | Luxembourg | TD | Tchad |
| CZ | République tchèque | MC | Monaco | TC | Togo |
| DE | Allemagne | MC | Madagascar | UA | Ukraine |
| DK | Danemark | ML | Mali | US | Etats-Unis d'Amérique |
| ES | Espagne | MN | Mongolie | VN | Viet Nam |

CELLULE PHOTOELECTROCHIMIQUE REGENERATRICE TRANSPARENTE

L'invention concerne une cellule photoélectrochimique régénératrice et plus particulièrement une telle cellule qui n'absorbe pas ou très faiblement les rayonnements électromagnétiques dont les longueurs d'onde sont dans le domaine visible. Par cellule photoélectrochimique régénératrice on entend généralement un système électrochimique dans lequel les réactions aux électrodes sont réversibles et dans lequel les différentes espèces chimiques en jeu sont conservées.

On connaît déjà des cellules photoélectrochimiques régénératrices du type à interface oxyde semiconducteur/électrolyte. Dans ces cellules, l'oxyde semiconducteur est déposé, sous forme d'une couche continue, sur un substrat recouvert préalablement d'une électrode. Ces cellules présentent toutefois l'inconvénient de n'absorber qu'une très faible proportion de la lumière incidente, si bien que leur rendement est trop faible pour produire une quantité d'énergie utilisable.

On connaît par ailleurs de la demande de brevet internationale PCT 91/16719 une cellule photoélectrochimique régénératrice comportant une couche de dioxyde de titane qui est réalisée sous forme d'une nanostructure poreuse formée de particules colloïdales frittées et recouvertes d'une couche monomoléculaire de chromophores. Bien que présentant un rendement élevé, cette cellule présente toutefois l'inconvénient d'absorber une grande partie de la lumière incidente pour des longueurs d'ondes se situant dans le visible et dans l'ultraviolet. Or, il existe de nombreuses applications pour lesquelles il est préférable, voire même indispensable que la cellule n'absorbe pas la lumière dans le domaine visible.

Le document EP 407 182 décrit une cellule photoélectrique comprenant notamment une membrane poreuse d'un oxyde semiconducteur formée de particules colloïdales frittées et qui ne comprend pas de chromophores. Toutefois, le rendement d'une telle cellule n'est pas entièrement satisfaisant.

L'invention a donc pour but principal de remédier au inconvénients de l'art antérieur susmentionné en fournissant une cellule photoélectrochimique régénératrice qui ne diffuse pas la lumière incidente et qui n'absorbe pas la lumière pour des longueurs d'ondes se situant dans le visible, tout en présentant un taux satisfaisant de conversion de l'énergie de la lumière incidente en énergie électrique.

A cet effet l'invention a pour objet une cellule photoélectrochimique régénératrice comprenant un premier substrat transparent comportant une première électrode transparente, un second substrat transparent comportant une seconde électrode transparente sur laquelle est déposée une première couche d'un oxyde semiconducteur photoélectrochimiquement actif réalisée sous forme d'une nanostructure poreuse formée de particules colloïdales frittées, les substrats étant arrangés entre eux pour définir un espace rempli d'un électrolyte, ledit électrolyte imprégnant ladite structure poreuse de sorte qu'il est en contact d'une part avec l'électrode portée par le premier substrat et d'autre part avec l'électrode portée par le second substrat, caractérisée en ce que le second substrat comporte en outre une seconde couche continue et dense d'un oxyde semiconducteur s'étendant entre la seconde électrode et la première couche d'oxyde semiconducteur.

La présence de cette seconde couche augmente de façon notable le rendement ainsi que la stabilité dans le temps de la cellule selon l'invention et cela sans avoir à

ajouter de chromophores de sorte que l'on obtient une cellule qui est transparente à la lumière ayant des longueurs d'ondes dans le domaine visible et qui est non diffusante, tout en présentant une efficacité satisfaisante dans de nombreuses applications.

Aussi, le domaine d'application de la cellule est élargi par rapport à celui des cellules de l'art antérieur. Toutes les couches formant la cellule selon l'invention sont donc invisibles à l'oeil nu.

Selon une caractéristique de l'invention, la seconde couche d'oxyde semiconducteur est de même nature que la première couche d'oxyde semiconducteur.

De préférence, la seconde couche d'oxyde semiconducteur présente une épaisseur s'étendant entre 10 et 50 nanomètres.

Selon une autre caractéristique de l'invention, le premier substrat comporte en outre une couche électrocatalytique s'étendant entre la première électrode et l'électrolyte.

Selon une autre caractéristique de l'invention, les particules colloïdales ont un diamètre compris entre 1 et 200 nanomètres.

Cette nanostructure permet ainsi aux porteurs minoritaires d'atteindre la jonction électrolyte/semiconducteur avant qu'une recombinaison de porteurs apparaissent et par conséquent de réaliser une cellule photoélectrochimique efficace.

Selon encore une autre caractéristique, la nanostructure présente une épaisseur s'étendant dans une gamme de 10 à 20'000 nanomètres.

Cette caractéristique en liaison avec le faible diamètre des particules colloïdales permet d'obtenir une couche qui ne diffuse pas la lumière.

D'autres caractéristiques et avantages de l'invention apparaîtront à la lecture de la description d'un mode de

réalisation de l'invention, donné à titre illustratif et non limitatif, en liaison avec les dessins annexés parmi lesquels:

- la figure 1 représente schématiquement et en coupe une cellule photoélectrochimique régénératrice selon l'invention; et

- la figure 2 est une vue partielle agrandie de la cellule de la figure 1.

Dans le cadre de la description qui suit on entendra par l'adjectif transparent, transparent à la lumière visible et non diffusant.

En se référant à la figure 1, on voit une cellule photoélectrochimique régénératrice désignée par la référence générale 1.

La cellule 1 comprend un premier substrat 2 transparent et un second substrat 4 également transparent comportant respectivement sur la totalité de la surface de leurs faces en regard une électrode 6, (respectivement 8) transparente. Pour des commodités de la description, les électrodes 6,8 pourront être désignées respectivement par première électrode et seconde électrode.

Ces électrodes 6, 8 sont de préférence réalisées sous la forme d'une couche mince d'un mélange d'oxyde d'indium/étain ou d'oxyde d'étain/antimoine. Bien entendu, l'homme de métier pourra choisir tout autre couche transparente équivalente.

Le substrat 4 comporte en outre une première couche 10 d'un oxyde semiconducteur photoélectrochimiquement actif réalisée sous forme d'une nanostructure poreuse formée de particules colloïdales 12 frittées qui sera décrites plus en détail ci-après.

Les substrats 2 et 4 sont réunis entre eux par exemple, par un cadre de scellement 14 pour définir un espace rempli d'un électrolyte 16 comprenant de façon

structure poreuse 10 de sorte que l'interface électrolyte oxyde semi conducteur présente une surface effective très grande.

Selon l'invention, l'électrode 8 est recouverte d'une seconde couche continue et dense 20 d'un oxyde semi conducteur.

La seconde couche d'oxyde semi conducteur 20 s'étend ainsi entre la seconde électrode 8 et la première couche d'oxyde semi conducteur 10.

La couche continue est dense d'oxyde semi conducteur 20 permet de limiter voire d'éviter tout court-circuit pouvant se produire sur la seconde électrode 8 entre les formes oxydées et réduites du couple rédox contenu dans l'électrolyte 16 et par là-même augmenter la tension disponible aux bornes des électrodes de la cellule.

Dans l'exemple représenté, l'électrode 6 est par ailleurs recouverte d'une couche électrocatalytique 18 qui s'étend entre l'électrode 6 et l'électrolyte 16.

La couche électrocatalytique 18 permet de réduire la surtension pour la réduction de la forme oxydée du couple rédox contenu dans l'électrolyte 16 et d'améliorer les performances globales de la cellule.

La couche électrocatalytique 18 peut par exemple être déposée par voie galvanique ou par dépôt sous vide, et la couche d'oxyde semi conducteur 20 peut, quant à elle, être par exemple déposée par dépôt chimique ou physique en phase vapeur.

On notera que le dessin ne reflète pas les dimensions exactes de la cellule ainsi formée, ces dimensions ayant été fortement exagérées pour des raisons de clarté.

En se référant également à la figure 2, on voit que la couche 10 comporte des pores 22 formés par les vides présents entre les particules 12 de l'oxyde semi conducteur. Ces pores 22 sont interconnectés entre eux et sont remplis de l'électrolyte 16 de sorte que la

percolation de ce dernier à travers la couche 10 est facilement réalisée.

Les particules colloïdales 12 présentent, de préférence, un diamètre de 1 à 200 nanomètres et forment à la surface du substrat 4 une couche dont l'épaisseur est comprise entre 10 et 20'000 nanomètres. Ceci conduit donc à réaliser une couche 10 présentant une surface effective très élevée c'est-à-dire une couche dont le rapport surface réelle/surface projetée est de l'ordre de 2000.

On notera à ce propos que la faible taille des particules 12, en liaison avec la faible épaisseur de la couche 10, offre l'avantage d'obtenir une couche 10 qui ne diffuse pas la lumière.

En outre, la taille des particules 12 et l'épaisseur de la couche 10 ont une incidence importante sur la réponse de la couche 10 à l'excitation par la lumière incidente.

En effet, les particules 12 de la couche 10 absorbent les photons dont l'énergie est égale ou dépasse la différence d'énergie entre la bande de conduction et la bande de valence. L'absorption de lumière, symbolisée par des flèches au dessin, entraîne ainsi la création de paires électrons-trous dans les particules 12, contrairement au cas des particules recouvertes d'un film de chromophores de l'art antérieur, film dans lequel la lumière incidente est absorbée par le chromophore et non par l'oxyde semiconducteur. Dans ce cas, les électrons sont transférés à partir des niveaux excités des chromophores dans la bande de conduction de l'oxyde semiconducteur, les charges positives correspondantes associées aux chromophores étant piégées à la surface du semiconducteur provoquant ainsi une séparations des charges dont résulte l'effet photovoltaïque recherché. Avec un oxyde semiconducteur de type n tel que le TiO₂, les électrons sont les porteurs majoritaires alors que les

trous sont les porteurs minoritaires. Or, lorsque un tel dispositif semiconducteur/électrolyte est utilisé pour créer de l'électricité à partir de la lumière absorbée, il est nécessaire que les trous puissent diffuser jusqu'à la jonction semiconducteur/électrolyte avant que la recombinaison avec les électrons puisse se produire. En d'autres termes, la longueur de diffusion des porteurs minoritaire désignée par l_{pm} doit être plus longue que la distance que ces porteurs doivent parcourir avant d'atteindre la jonction. Cette longueur de diffusion est définie par :

$$l_{pm} = (2Dt)^{0,5}$$

dans laquelle τ est la durée de vie d'un trou et D est la constante de diffusion du porteur minoritaire. A titre d'exemple la valeur de l_{pm} est de 100 nanomètres pour le TiO_2 .

On réalise ainsi, selon l'invention, une couche d'oxyde semiconducteur 10 formée d'une agglomération de particules colloïdales 12 dont le diamètre est inférieur à la longueur de diffusion des porteurs de charge minoritaire de sorte que ces porteurs ont une grande probabilité d'atteindre la jonction semiconducteur/électrolyte et obtenir une séparation efficace des porteurs de charges si bien que le rendement de conversion est augmenté.

Pour le dépôt de la couche 10, on se référera par exemple au procédé de dépôt d'une telle couche décrit dans la demande de brevet internationale PCT 91/167 19.

L'oxyde semiconducteur formant la couche 10 peut être choisi parmi l'ensemble des oxydes semiconducteurs compris dans les trois groupes suivants.

Le premier groupe comprend les oxydes des éléments de transition, les oxydes des éléments des colonnes 13 et 14 de la classification périodique moderne (cf. Cours de

chimie physique de Paul Arnaud aux éditions Dunod 1988), et les oxydes des terres rares.

Le deuxième groupe comprend les oxydes mixtes comprenant un mélange formé de deux ou plusieurs oxydes du premier groupe.

Le troisième groupe comprend les oxydes mixtes comprenant un mélange formé d'un ou plusieurs oxydes du premier groupe avec des oxydes des éléments des colonnes 1 et 2 de la classification périodique moderne.

De préférence, l'oxyde semiconducteur formant la couche 10 est choisi parmi l'ensemble des matériaux comprenant le TiO_2 , le La_2O_3 , le ZrO_2 , le Nb_2O_5 , le WO_3 , le $SrTiO_3$, le $CaTiO_3$, le titanate de sodium, et le niobiate de potassium.

Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, l'électrolyte 16 peut être un électrolyte liquide et peut être choisi, de préférence, parmi l'ensemble des électrolytes comprenant un couple redox constitué par le sulfate de cerium(III) et le cerium (IV), le bromure de sodium et le brome, ainsi que l'iodure de lithium et l'iode en solution dans l'un ou l'autre des solvants choisis dans l'ensemble comprenant l'eau, la N-méthylloxazolidinone, le nitrométhane, le carbonate de propylène, le carbonate d'éthylène, la butyrolactone, le diméthyl imidazolidine, le N-méthylpyrrolidine ou dans un mélange desdits solvants.

Les réactions d'oxydation et de réduction des espèces présentes dans l'électrolyte ont été représentées symboliquement au dessin au niveau des interfaces électrolyte 16/couche électrocatalytique 18 et électrolyte 16/couche d'oxyde semiconducteur 10.

Selon un autre mode de réalisation l'électrolyte 16 peut être aussi solide et dans ce cas on pourra choisir un électrolyte polymère tel que le polyoxyéthylène/LiI.

Selon une variante du mode de réalisation comprenant un électrolyte solide, l'électrolyte 16 est de préférence le iodure de lithium, et le iodure de pyridium.

La couche électrocatalytique 18 est de préférence un film transparent formé d'une à dix couches monomoléculaires d'un métal choisi parmi l'ensemble des métaux comprenant le platine, le ruthénium, le rhodium, le palladium, l'iridium, l'osmium et les oxydes conducteurs des éléments des colonnes 8 à 10 de la classification périodique moderne. La seconde couche d'oxyde semiconducteur 20 est avantageusement de même nature que la première couche 10.

REVENDICATIONS

1. Cellule photoélectrochimique régénératrice (1) comprenant un premier substrat (2) transparent comportant une première électrode (6) transparente, un second substrat (4) transparent comportant une seconde électrode (8) transparente sur laquelle est déposée une première couche (10) d'un oxyde semiconducteur photoélectrochimiquement actif réalisée sous forme d'une nanostructure poreuse formée de particules (12) colloïdales frittées, les substrats (2, 4) étant arrangés entre eux pour définir un espace rempli d'un électrolyte (16), ledit électrolyte (16) imprégnant ladite structure poreuse de sorte qu'il est en contact d'une part avec l'électrode (6) portée par le premier substrat (2) et d'autre part avec l'électrode (8) portée par le second substrat (4), caractérisée en ce que le second substrat comporte en outre une seconde couche (20) continue et dense d'un oxyde semiconducteur s'étendant entre la seconde électrode (8) et la première couche (10) d'oxyde semiconducteur.

2. Cellule selon la revendication 1, caractérisée en ce que la seconde couche (20) d'oxyde semiconducteur est de même nature que la première couche (10) d'oxyde semiconducteur.

3. Cellule selon la revendication 1 ou 2, caractérisée en ce que la seconde couche (20) d'oxyde semiconducteur présente une épaisseur s'étendant entre 10 et 50 nanomètres.

4. Cellule selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisée en ce que le premier substrat (2) comporte en outre une couche (18) électrocatalytique s'étendant entre la première électrode (6) et l'électrolyte (16).

5. Cellule selon la revendication 4, caractérisée en ce que la couche (18) électrocatalytique est, formée d'une pluralité couche monomoléculaire (20) d'un métal choisi parmi l'ensemble des métaux comprenant le platine, le ruthénium, le rhodium, le palladium, l'iridium, l'osmium et les oxydes conducteurs des éléments des colonnes 8 à 10 de la classification périodique moderne.

6. Cellule selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que les particules (12) colloïdales formant la première couche (10) d'oxyde semiconducteur ont un diamètre compris entre 1 et 200 nanomètres.

7. Cellule selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que la structure poreuse présente une épaisseur comprise entre 10 et 20'000 nanomètres

8. Cellule selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que l'oxyde semiconducteur est choisi parmi l'ensemble des oxydes semiconducteurs d'un premier groupe comprenant les oxydes des éléments de transition, les oxydes des éléments des colonnes 13 et 14 de la classification périodique moderne, et les oxydes des terres rares, d'un deuxième groupe comprenant les oxydes mixtes formés d'un mélange de deux ou plusieurs oxydes du premier groupe et d'un troisième groupe comprenant les oxydes mixtes formés d'un mélange d'un ou plusieurs oxydes du premier groupe avec des oxydes des éléments des colonnes 1 et 2 de la classification périodique moderne.

9. Cellule selon la revendication 8, caractérisée en ce que l'oxyde semiconducteur est choisi parmi l'ensemble des matériaux comprenant le TiO_2 , le La_2O_3 , le ZrO_2 , le Nb_2O_5 , le WO_3 , le $SrTiO_3$, le $CaTiO_3$, le titanate de sodium, et le niobiate de potassium.

10. Cellule selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, caractérisée en ce que l'électrolyte est un

électrolyte liquide et est choisi parmi l'ensemble des électrolytes comprenant un couple redox constitué par le sulfate de cerium(III) et le cerium (IV), le bromure de sodium et le brome, ainsi que l'iodure de lithium et l'iode en solution dans l'un ou l'autre des solvants choisis dans l'ensemble comprenant l'eau, la N-méthyloxazolidinone, le nitrométhane, le carbonate de propylène, le carbonate d'éthylène, la butyrolactone, le diméthyl imidazolidine, le N-méthylpyrrolidine ou dans un mélange desdits solvants.

11. Cellule selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, caractérisée en ce que l'électrolyte est solide.

12. Cellule selon la revendication 11, caractérisée en ce que l'électrolyte est un électrolyte polymère.

13. Cellule selon la revendication 11, caractérisée en ce que l'électrolyte est du poly-oxyéthylène/LiI.

14. Cellule selon la revendication 11, caractérisée en ce que l'électrolyte comprend de l'iodure de lithium, et de l'iodure de pyridium.

1/1

Fig. 1

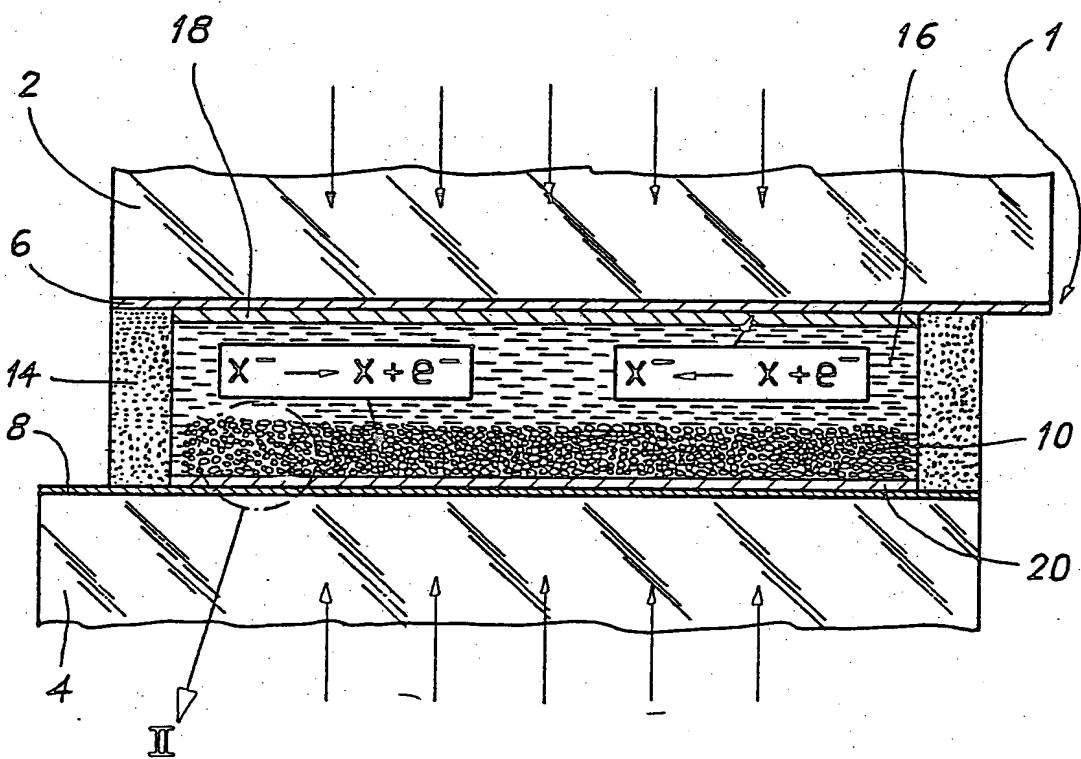
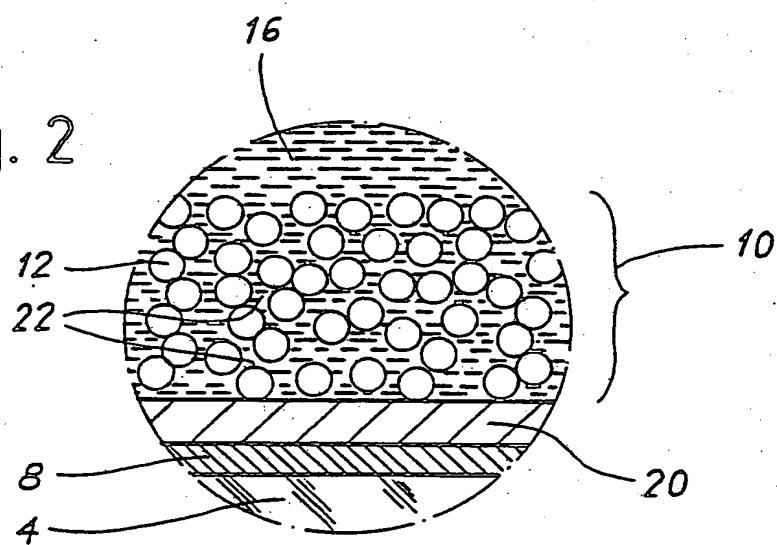


Fig. 2



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CH93/00068

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC⁵ : H01G 9/20: H01M 14/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC⁵ : H01G; H01M

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category ^a | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------------------|--|-----------------------|
| A | EP, A, 0407182 (WISCONSIN ALUMINI RESEARCH FOUNDATION) 9 January 1991 (cited in the application) see the whole document --- | 1,7-9 |
| A | WO, A, 9116719 (GRAETZEL) 31 October 1991 (cited in the application) see page 26, paragraph 3; figure 1 see page 28, paragraph 3 see page 29, paragraph 4 - page 30, paragraph 1 --- | 1,6,10 |
| A | US, A, 4117210 (DEB ET AL) 26 September 1978 see column 1, line 63 - column 3, line 3, figure 1 --- | 1,4 |
| A | EP, A, 0333641 (GEBRÜDER SULZER) 20 September 1989 see the whole document --- | 1 |

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

11 May 1993 (11.05.93)

Date of mailing of the international search report

29 April 1993 (29.04.93)

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office

Facsimile No.

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CH93/00068

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category ^a | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------------------|--|-----------------------|
| A | US, A, 5053293 (YAMAKITA ET AL.) 1 October 1991 see abstract ----- | 11 |
| A | US, A, 4215155 (MCKINZIE ET AL.) 29 July 1980 see column 2, line 57 - column 3, line 52 ----- | 1 |

ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT
ON INTERNATIONAL PATENT APPLICATION NO.

CH 9300068
SA 70961

This annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report.
The members are as contained in the European Patent Office EDP file on
The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information.

22/04/93

| Patent document cited in search report | Publication date | Patent family member(s) | | Publication date |
|--|------------------|----------------------------------|---|--|
| EP-A-0407182 | 09-01-91 | CA-A- JP-A- | 2020170 3114150 | 06-01-91 15-05-91 |
| WO-A-9116719 | 31-10-91 | AU-A- EP-A- | 7748391 0525070 | 11-11-91 03-02-93 |
| US-A-4117210 | 26-09-78 | None | | |
| EP-A-0333641 | 20-09-89 | CH-A- JP-A- US-A- US-A- | 674596 1220380 4927721 5084365 | 15-06-90 04-09-89 22-05-90 28-01-92 |
| US-A-5053293 | 01-10-91 | JP-A- | 3078978 | 04-04-91 |
| US-A-4215155 | 29-07-80 | None | | |

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale N°

PCT/CH 93/00068

I. CLASSEMENT DE L'INVENTION (si plusieurs symboles de classification sont applicables, les indiquer tous) ⁷

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

CIB 5 H01G9/20; H01M14/00

II. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTÉ

Documentation minimale consultée⁸

| Système de classification | Symbol de classification |
|---------------------------|--------------------------|
| CIB 5 | H01G ; H01M |

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où de tels documents font partie des domaines sur lesquels la recherche a porté⁹III. DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS¹⁰

| Catégorie ¹¹ | Identification des documents cités, avec indication, si nécessaire ¹² des passages pertinents ¹³ | No. des revendications visées ¹⁴ |
|-------------------------|---|---|
| A | EP,A,0 407 182 (WISCONSIN ALUMINI RESEARCH FOUNDATION) 9 Janvier 1991 cité dans la demande voir le document en entier --- | 1,7-9 |
| A | WO,A,9 116 719 (GRAETZEL) 31 Octobre 1991 cité dans la demande voir page 26, alinéa 3; figure 1 voir page 28, alinéa 3 voir page 29, alinéa 4 - page 30, alinéa 1 --- | 1,6,10 |
| A | US,A,4 117 210 (DEB ET AL) 26 Septembre 1978 voir colonne 1, ligne 63 - colonne 3, ligne 3; figure 1 --- | 1,4 -/- |

⁸ Catégories spéciales de documents cités¹¹¹¹ "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent¹² "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date¹³ "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)¹⁴ "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens¹⁵ "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée¹⁶ "T" document ultérieur publié postérieurement à la date de dépôt international ou à la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention¹⁷ "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive¹⁸ "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier.¹⁹ "Z" document qui fait partie de la même famille de brevets

IV. CERTIFICATION

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

11 MAI 1993

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

29.04.93

Administration chargée de la recherche internationale

OFFICE EUROPÉEN DES BREVETS

Signature du fonctionnaire autorisé

PUHL A.T.

| III. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS ¹⁴ | | (SUITE DES RENSEIGNEMENTS INDIQUES SUR LA DEUXIEME FEUILLE) |
|--|--|---|
| Catégorie ¹⁵ | Identification des documents cités, ¹⁶ avec indication, si nécessaire des passages pertinents ¹⁷ | No. des revendications visées ¹⁸ |
| A | EP,A,0 333 641 (GEBRÜDER SULZER) 20 Septembre 1989 voir le document en entier ----- | 1 |
| A | US,A,5 053 293 (YAMAKITA ET AL.) 1 Octobre 1991 voir abrégé ----- | 11 |
| A | US,A,4 215 155 (MCKINZIE ET AL.) 29 Juillet 1980 voir colonne 2, ligne 57 - colonne 3, ligne 52 ----- | 1 |

ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE
RELATIF A LA DEMANDE INTERNATIONALE NO.

CH 9300068
SA 70961

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche internationale visé ci-dessus.

Lesdits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets. 11/05/93

| Document brevet cité du rapport de recherche | Date de publication | Membre(s) de la famille de brevet(s) | Date de publication |
|---|------------------------|---|--|
| EP-A-0407182 | 09-01-91 | CA-A- 2020170 JP-A- 3114150 | 06-01-91 15-05-91 |
| WO-A-9116719 | 31-10-91 | AU-A- 7748391 EP-A- 0525070 | 11-11-91 03-02-93 |
| US-A-4117210 | 26-09-78 | Aucun | |
| EP-A-0333641 | 20-09-89 | CH-A- 674596 JP-A- 1220380 US-A- 4927721 US-A- 5084365 | 15-06-90 04-09-89 22-05-90 28-01-92 |
| US-A-5053293 | 01-10-91 | JP-A- 3078978 | 04-04-91 |
| US-A-4215155 | 29-07-80 | Aucun | |